

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ $\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Заспанова Ю.А.⁽¹⁾, Леонидов И.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Манганиты с перовскитоподобной структурой известны как перспективные термоэлектрические, катодные и каталитические материалы. Введение кремния в манганиты вызывает образование кислородных вакансий и смешанную валентность марганца [1]. В настоящей работе синтезированы манганиты $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ и проведено исследование влияния содержания кремния на их структуру, термическое расширение и электрофизические свойства.

Исследуемые образцы получали методом твердофазного синтеза из карбонатов кальция и стронция, диоксида кремния и оксида Mn_2O_3 при температурах 900–1380 °С с гомогенизацией продуктов на промежуточных стадиях синтеза. Образцы с $0 \leq x \leq 0.15$ были однофазными и имели орторомбическую структуру типа перовскита. Параметры элементарной ячейки возрастают с ростом содержания кремния. Это обусловлено увеличением концентрации трехзарядного марганца, имеющего больший размер, чем у исходных ионов Mn^{4+} . Максимальные значения КТР около 970 °С объясняются наибольшими изменениями величины кислородной нестехиометрии δ в $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$.

В широких интервалах температуры измерены электропроводность (σ) и коэффициент Зеебека (S). Активационный характер зависимости электропроводности от температуры указывает на прыжковый механизм переноса электронов. Энергия активации (E_σ) увеличивается с ростом содержания кремния. Значение E_σ для образца с $x=0.05$ составляет 9.4 кДж/моль и увеличивается с ростом x – 17.14 кДж/моль ($x=0.1$) и 16.6 кДж/моль ($x=0.15$). Отрицательные значения S свидетельствуют о наличии в манганитах носителей заряда n -типа. Уменьшение абсолютных значений S с ростом содержания кремния в образцах происходит за счет увеличения содержания марганца Mn^{3+} при удалении части кислорода из $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$. Рассчитаны значения фактора мощности ($S^2\sigma$). Максимальная величина $S^2\sigma$ получена для манганита $\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $x=0.05$ около 600 °С. Увеличение фактора мощности до максимальных значений связано с активационным характером электропроводности, а его уменьшение при высоких температурах вы-

звано уменьшением абсолютных значений S за счёт удаления кислорода из манганита в газовую фазу, приводящего к увеличению концентрации ионов Mn^{3+} , т.е. носителей заряда n -типа.

Результаты исследования показывают перспективность использования кремния в качестве модифицирующей добавки для регулирования электрофизических свойств манганитов со структурой перовскита.

1. Porras-Vazquez J.M., Losilla E.R., Keenan P.J. et al. // Dalton Transactions. 2013. V. 42. P. 5421–5429.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 14-13-00870.

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Известно, что полисурьмяная кислота (ПСК) представляет собой мелкодисперсный порошок состава $[(H_3O^+)H^+]Sb_2O_6 \cdot H_2O$, имеет структуру дефектного пирохлора (пр. гр. симм. $Fd3m$). Допирование ПСК ионами ванадия может привести к изменению энергии взаимодействия ионов H^+ , H_3O^+ с окружением в структуре ПСК, что может повлиять на ионообменные свойства.

В связи с этим целью работы было исследование ионного обмена H^+/Na^+ в ванадиевосурьмяной кислоте (ВСК).

Образцы ВСК были получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом. Содержание ванадат-ионов в растворе после осаждения твердой фазы определяли путём оксидиметрического титрования исследуемых проб. В результате полученные образцы ВСК имели состав $[(H_3O^+)H^+]Sb_{1,7}V_{0,3}O_6 \cdot H_2O$.

Ионный обмен H^+/Na^+ провели по известной методике: навеску образца ВСК массой 1,00г помещали в 50мл дистиллированной воды, к которой одинаковыми порциями (0,5 мл) при перемешивании со скоростью 190 об/мин приливали раствор гидроксида натрия заданной концентрации (0,5 моль/л). Измерения pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-311.